

深冷处理对 WTi10 合金组织和性能的影响

代卫丽, 梁淑华, 王玉佩

(西安理工大学 陕西省电工材料与熔渗技术重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘要: 对固相烧结的 WTi10 合金在-196 °C下进行了深冷处理。对合金的显微硬度、XRD 物相、SEM 及 TEM 形貌等进行了分析和表征。结果表明: 深冷处理后, 合金的组成依然为富钨相和富钛相; 随深冷时间的增加, 钨钛合金组织中富钛相所占面积比例先增大后减小, 24 h 深冷处理后组织中富钛相的比例与未处理试样的差别不大; 合金的晶粒尺寸也呈现先增大后减小的变化趋势, 24 h 后晶粒尺寸最大减小了 24.6%; 晶粒尺寸分布更加均匀。深冷处理能显著提高 WTi10 合金的显微硬度和致密度, 深冷处理 24 h 后合金的显微硬度大约是深冷前的 2.5 倍; 深冷 24 h 后合金的择优取向由 (110) 变为 (110) 和 (200)。

关键词: WTi10 合金; 深冷处理; 晶粒择优取向; 显微硬度; 致密度

中图分类号: TG146.4⁺11; TG156.91

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)09-2290-05

W-Ti 合金薄膜因具有稳定的热机械性能、低的电子迁移率、高的抗腐蚀性能和化学稳定性被广泛应用于微电子器件、平板显示器、太阳能电池板等电子器件中的 Al、Cu、Ag 等导线的扩散阻挡层, 特别适合在高电流和高温的环境下使用, 是目前最先进的阻挡层材料之一^[1,2]。溅射镀膜是制备 WTi 合金膜的最主要方法^[3]。为了获得均匀的薄膜沉积速率, 对靶材的成分均匀性、晶粒尺寸和晶体学取向都有较高的要求^[4]。同时该合金也要具备高致密度、少的富钛相等来减小薄膜的污染^[5,6]。目前对 WTi 合金的研究主要集中在合金的制备工艺上^[7,8]。由于成形方法主要为粉末冶金法, 因此对合金的晶粒尺寸和取向很难在成形中控制。而轧制、锻造等常规的改善晶粒尺寸和取向的方法因该合金脆性大也难以实施, 同时轧制处理时, 开坯温度和终轧温度都较高, 材料表面氧化及污染相对严重, 能耗也较高。因此需要寻求一种新的方法来改善 WTi 合金的微观组织及性能。深冷处理能促进 Al 等有色合金的晶粒转动, 且能兼顾组织和提高材料的综合性能^[9,10], 同时深冷处理技术的改进效果是渗入处理件的内部, 组织均匀, 操作也简便, 无任何环境污染^[11]。因此本实验尝试用该方法来处理 WTi 合金, 为得到性能优良的靶材提供一种新途径。

1 实验

实验所用 WTi 合金是采用固相烧结法制备而成, 即先用球磨过的 2 种钨粉级配, 然后将它和 10% (质量分数) 的 TiH₂ 粉末混匀制成压坯, 在气氛保护炉 (Ar) 中烧结 (1300 °C, 保温 2 h)。将烧结好的试样直接浸入液氮中深冷处理不同时间 (0、2、12 和 24 h), 保温结束后将试样放在空气中自然恢复到室温。按照阿基米德原理测试样的密度。在维氏显微硬度计上测材料的显微硬度。用 7000S 型 X 射线衍射仪分析合金的物相及晶粒取向, 且根据 Bragg 方程 $\varepsilon = (B \cot \theta) / 4$ 计算合金的显微应变, 其中, ε 表示显微应变, B 表示衍射峰半高宽, θ 表示衍射角。用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜分析合金组织及成分的变化, 并用 IPP 软件统计富钛相的面积。用 JEM-3010 型透射电镜进行组织结构的观察。

2 结果及分析

2.1 深冷不同时间 WTi 合金的 XRD 分析

图 1 是经不同时间深冷后 WTi 合金的 XRD 分析结果。从图中可知, 合金深冷后没有新相生成, 相组成均是富钨固溶体, 没有富钛峰。可能是因为它固溶体含量少或部分和钨峰重叠所致。除深冷 2 h 的合金外, 其他 3 种合金中钨相的 (110) 面峰随深冷时间的增加而降低。4 种合金的衍射峰随深冷时间的不同发生偏移, 尤其是深冷 2 h 后衍射角度明显向高角度偏移。

收稿日期: 2014-09-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51174161); 陕西省科技统筹创新计划 (2012KPCQ01-14); 陕西省电工材料与熔渗技术重点科技创新团队 (2012KCT-25)

作者简介: 代卫丽, 女, 1981 生, 博士生, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82312181, E-mail: dweili@126.cn

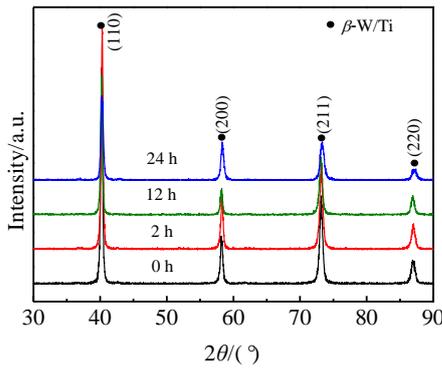


图 1 不同深冷保温时间 WTi 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of WTi alloys for different cryogenic time

表 1 是根据 XRD 结果对钨相的 (110) 晶面的晶格常数和显微应变的计算数值。从表中可以看出，深冷后合金中富钨固溶体的晶格常数先减小后增加，显微应变也呈现相同的变化趋势。这种变化可能是随着深冷的进行，固溶的钛先析出后又重新固溶到钨中所致。

本研究是用织构系数 $TC^{[12,13]}$ 来表示晶粒的取向， $TC_{(hkl)} = [(I_{(hkl)}/I_{0(hkl)})/\Sigma(I_{(hkl)}/I_{0(hkl)})] \times 100\%$ ，其中 $I_{(hkl)}$ 和 $I_{0(hkl)}$ 分别为试样和标准粉末 (hkl) 晶面的衍射强度，如果 $TC_{(hkl)} > 33\%$ ，说明 (hkl) 面是择优取向面。本实验中依据 XRD 的结果分别取 3 个衍射峰。表 2 为深冷前后合金的织构取向。从表中可知，合金未深冷时择优取向是 (110) 面，深冷 24 h 后，(110) 和 (200) 面的织构系数均大于 33%，说明 (200) 面也变成择优取向面，部分 (110) 面已向 (200) 面偏移。

表 1 不同深冷保温时间 WTi 合金中富钨固溶体的晶格参数和显微应变

Table 1 Lattice constants and micro-strain of W in WTi alloys for different cryogenic time

Cryogenic time/h	Lattice constant/nm	Micro-strain/%
0	0.3167	0.40
2	0.3162	0.38
12	0.3163	0.39
24	0.3165	0.47

表 2 不同深冷保温时间 WTi 合金各晶面的 TC (织构系数)

Table 2 TC of WTi alloys for different cryogenic time (%)

Crystal face	Cryogenic time/h			
	0	2	12	24
(110)	0.54 (>0.33)	0.54 (>0.33)	0.56 (>0.33)	0.43 (>0.33)
(200)	0.24	0.24	0.21	0.38 (>0.33)
(211)	0.22	0.22	0.23	0.24

图 2 是深冷前后合金各晶面的晶粒尺寸数值。从图 2 可以看出，随着深冷时间的增加，各晶面的晶粒尺寸均呈现先增加后减小的趋势。深冷 24 h 后晶粒尺寸最大减小了 24.6%，晶粒尺寸分布更加均匀 (4 个试样中 3 个晶面晶粒尺寸的标准方差分别为 4.3、5.1、6.5 和 3.8，24 h 时晶粒尺寸的波动最小)。同时由于各试样中 (110) 面的晶粒尺寸均大于其他 2 个晶面，随着该晶面向 (200) 面和 (211) 面的偏转，小晶粒数量所占比例升高。

为了分析上述晶粒变化及晶面转动原因，根据文献 [14,15] 的方法计算深冷温差在材料内部产生的内应力：

$$c_T = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial_{293}} \approx \frac{c_T}{c_{293}} \quad (2)$$

$$\sigma = E \partial \Delta T \quad (3)$$

其中， R 是气体常数， E 是材料的弹性模量， c_T 为材料的热容， θ 为德拜温度， ∂ 为金属的热膨胀系数， σ 是温差形成的内应力。而钨和钛的德拜温度分别为 400 和 380 K，由式 (1)、(2) 和 (3) 联立，可得 $T = 77$ K (-196 °C) 时，试样浸入液氮中因温度变化产生的应力 σ 分别为 -226.8 和 -90.7 MPa。在这个强内应力的作用下，富钨固溶体的 (110) 面向 (200) 和 (211) 面偏移 (富钛固溶体的衍射峰没有显示，所以无法判断其晶面变化)。这是因为钨是体心立方晶系，由公式 $d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ 计算出 (110)、(200) 和 (211) 面的界面间距分别为 $0.71a$ 、 $0.50a$ 和 $0.41a$ 。而晶面原子密度分别为 $1.4/a^2$ 、 $1/a^2$ 和 $0.45/a^2$ 。(110) 面晶面原子密度最大，晶面间原子的结合力最强；但晶面间距最大，故晶面之间的原子间结合力最弱，晶面转动阻力最小，因此在上述内应力的作用下，(110) 面更易于

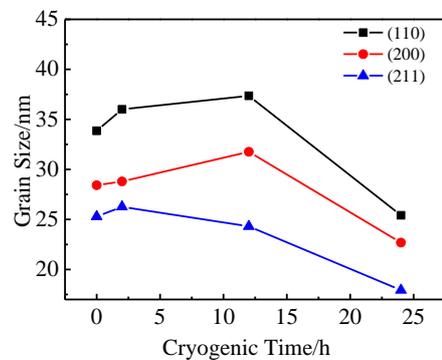


图 2 不同深冷保温时间 WTi 合金各晶面的晶粒尺寸
Fig.2 Grain sizes of different crystal faces of WTi alloys for different cryogenic time

转向 (200) 和 (211) 面。

2.2 深冷不同时间 WTi 合金的相组成分析

图 3 为不同深冷时间 WTi 合金的 SEM 照片。图中标注的富钛相比率是依据专业图像分析软件 IPP 统计合金组织中富 Ti 固溶体的面积和总面积比值获得的。表 3 为不同深冷时间 WTi 合金的富钨相的成分分析。从图和表中可以看出, 深冷 2 h 后, 富钛相 (黑色相) 粗化, 富钨相 (浅色相) 中钛含量减少 (这和 2.1 中的结果是一致的), 富钛相所占的面积增加。这是因为深冷时, 温度急剧降低, 而根据大多数金属热胀冷缩的特性^[16], 钨晶格和钛晶格均会收缩, 但 2.1 中计算出前者收缩时产生的内应力 (均为压应力) 比后者大, 因此在深冷回温时应力差促使界面向富钨相中迁移, 而使得富钛相粗化。当深冷保温时间短时, 温差引起的内应力较小, 不足以开动位错; 当深冷保温时间足够长 (24 h) 时, 内应力积累到一定的程度, 进一步通过引起的位错的攀移进而细化晶粒 (见图 2)^[17]。

图 4 是深冷前后 WTi 合金的 TEM 照片及 SAED 花样。从图中可以看出, 深冷前后该选区内合金的相组成没有变化, 即均为体心立方的富钨固溶体 (图 4 中深色) 和密排六方的富钛固溶体 (图 4 中浅色)。只是深冷后富钨相的晶格常数变小, 这和表 1 中的结果一致。作者对 WTi 合金的 TEM 多选区电子衍射花样标定及能谱分析、统计并结合 XRD 图谱的物相标定可知, WTi 合金深冷前后的组织和图 4 中的结果一致。因此 WTi 合金深冷处理后没有出现如其他材料深冷后

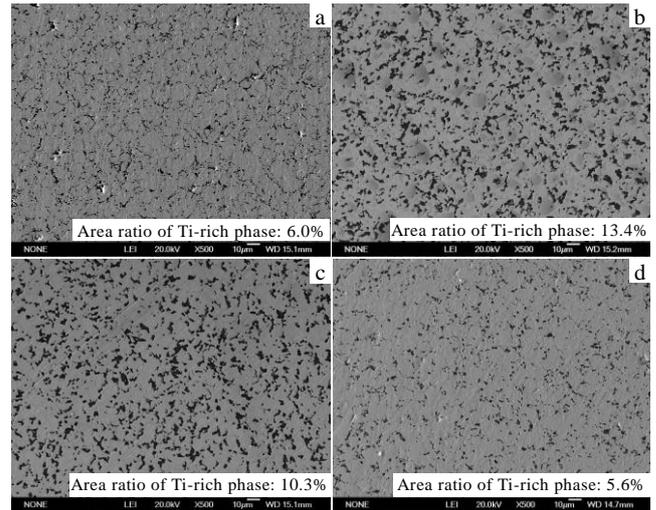


图 3 不同深冷保温时间 WTi 合金的 SEM 照片及富钛相所占面积比例

Fig.3 SEM images of WTi alloys and area ratio of Ti-rich solid solute for different cryogenic time: (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 12 h, and (d) 24 h

表 3 深冷不同时间的合金中富钨相的成分分析结果
Table 3 Composition of W-rich solid solution in WTi alloys for different cryogenic time (ω/%)

Element	Cryogenic time/h			
	0	2	12	24
W	90.49	95.72	95.09	94.48
Ti	9.51	4.28	4.91	5.52

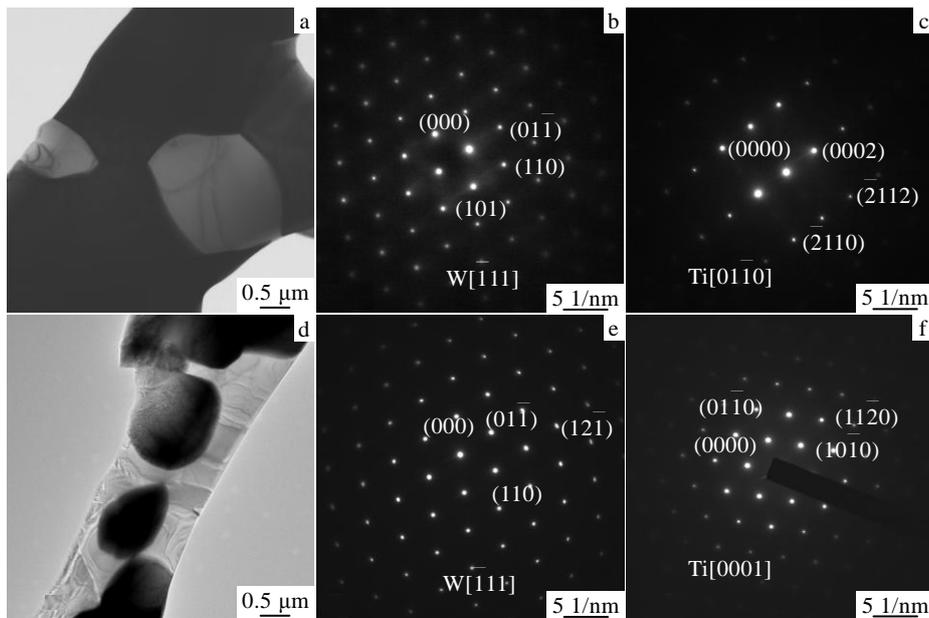


图 4 深冷前后试样的 TEM 照片及选区电子衍射花样

Fig.4 TEM images (a, d) and SAED patterns (b, c, e, f) of WTi alloys before and after cryogenic treatment: (a, b, c) before cryogenic treatment; (d, e, f) cryogenic treatment for 24 h

析出马氏体组织^[18]或孪晶组织^[19]。这是因为该合金中钨和钛是无限固溶的, 因此温度的变化仅是彼此固溶量的变化而不会析出第二相。同时该合金中富钨固溶体和富钛固溶体分别是体心立方和密排六方结构, 这2种结构层错能都较高, 因此不易出现层错或孪晶。

2.3 深冷对 WTi 合金性能的影响

图5是深冷不同时间合金的致密度和显微硬度曲线。从图中看出, 随深冷时间的增加, 致密度和显微硬度均增加, 在2h时均有一个突变。分析认为, 致密度的减小与空位浓度有很大关系, 空位浓度对温度很敏感。温度变化导致的体积的变化为^[16] $V_T = V_0 e^{\alpha(T-T_0)}$, 钨和钛的热膨胀系数分别为 4.5×10^{-6} 和 $10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 因此当深冷处理 ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) 时, 温度降低 176 K, 故钨和钛的体积收缩分别为 0.079% 和 0.19%。WTi 合金深冷 2 h 后, 富钛相所占的面积分数为 13.4%, 则合金中钨和钛的体积收缩分别为 0.068% 和 0.025%。在本实验条件下, 钨相的收缩量 (0.068%~0.075%) 均大于钛的收缩量 (0.011%~0.025%), 两相的收缩会受到彼此的约束。为了保持合金的连续性, 钨相收缩而钛相膨胀, 钨相中的空位减少而钛中的空位增多, 但合金中富钨相占主体, 因此两相收缩的结果使空位数量减少, 合金致密度提高。同时这种空位的变化, 在合金深冷回温过程中, 使得钨中析出的钛向紧邻的富钛相中扩散, 因此富钛相增多和粗化, 这和图3的结果是一致的。因此深冷能提高材料的致密度, 这和文献[20]的结论相符。继续增加深冷时间, 空位数量减少有限, 致密度变化不大。而显微硬度受晶粒尺寸、富钨相钛含量和致密度的共同影响。晶粒尺寸增加、钛含量减少均降低显微硬度, 但是致密度提高增加显微硬度。合金经深冷 2 h 和 12 h 后各因素影响的结果使得显微硬度增加, 因此致密度是影响显微硬度的最主要因素。深冷 24 h 后合金的晶粒细化, 致密度提高,

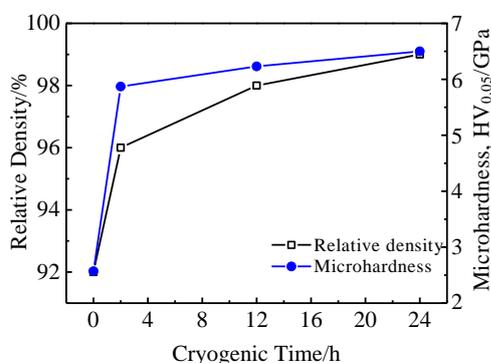


图5 不同深冷保温时间 WTi 合金的致密度和显微硬度
Fig.5 Relative densities and microhardnesses of WTi alloys for different cryogenic time

因此在本实验条件下, 显微硬度最高。同时, 合金经深冷后并没有出现文献中所说的孪晶或析出相影响材料的显微硬度, 因此作者认为 WTi 合金深冷后的晶粒转动也是影响材料显微硬度的主要因素, 即当这种晶粒取向有利于阻碍位错的运动时, 则材料的硬度得以提高。

3 结 论

- 1) 随着深冷时间的增加, 合金晶粒尺寸先增加后减小, (110) 面向 (200) 面和 (211) 晶面转动, 择优取向由 (110) 面变为 (110) 和 (200)。
- 2) 合金经短时深冷后, 富钛相粗化、所占的面积增加, 而深冷 24 h 时和未深冷时基本一致。
- 3) 深冷处理能显著提高 W-10%Ti 合金的显微硬度和致密度, 深冷处理 24 h 后显微硬度大约是深冷前的 2.5 倍, 这是晶粒转动的结果。
- 4) 晶粒转动是影响合金性能的主要因素之一。

参考文献 References

- [1] Shekhar Bhagat, Hauk Han, Alford T L. *Thin Solid Films*[J], 2006, 515: 1998
- [2] Wang Qingxiang, Liang Shuhua, Wang Xianhui et al. *Vacuum* [J], 2010, 84(11): 1270
- [3] Bundaleski N, Petrović S, Peruško D et al. *Applied Surface Science*[J], 2008, 254(20): 6390
- [4] Petrović S, Peruško D, Gaković B et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(12): 2099
- [5] Shang Zaiyan(尚再艳), Jiang Xuan(江 轩), Li Yongjun(李勇军) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2005, 29(4): 477
- [6] Wickersham C E. *Journal of Vacuum Science and Technology A*[J], 1992, 8(1): 42
- [7] Wang Zanhai(王赞海), Chu Maoyou(储茂友), Wang Xingming(王星明). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2006, 30(1): 95
- [8] Wang Qingxiang(王庆相), Yang Yi(杨 怡), Fan Zhikang(范志康). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(7): 1193
- [9] Thakur D, Ramamoorthy B, Vijayaraghavan L. *Materials Letters* [J], 2008, 62(28): 4403
- [10] Chen Ding. *Metal*[J], 2008, 62(11): 744
- [11] Jiang Yong, Chen Ding, Chen Zhenhua. *Materials and Manufacturing Processes*[J], 2010, 25(8): 837
- [12] Gu Min(辜 敏), Xian Xiaohong(鲜晓红). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2006, 22(3): 378
- [13] Pantojas V M, Otano R W, Caraballo J N et al. *Thin Solid*

- Films*[J], 2005, 492: 118
- [14] Kaveh Meshinchi Asl, Alireza Tari, Farzad Khomamizadeh. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 523(15): 27
- [15] Li Hongda(李宏达), Jiang Xianquan(蒋显全), He Hong(何洪) *et al.* *Functional Materials*(功能材料)[J], 2009, 40(12): 2032
- [16] Chen Ding(陈鼎), Li Wenxian(黎文献). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2000, 10(6): 894
- [17] Darling K A, Tschopp M A, Roberts A J *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2013, 69(6): 461
- [18] Tyshchenko A I, Theisen W, Oppenkowski A *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2010, 527(26): 7027
- [19] Wang Xiumin(王秀敏), Han Huimin(韩会民), Cong Jiyuan(丛吉远) *et al.* *Transaction of Metal Heat Treatment*(金属热处理学报)[J], 2000, 21(4): 58
- [20] Gao Yingjun(高英俊), Wu Weiming(吴伟明), Feng Guanzhi(冯冠之). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1995, 31(2): 91
- [17] Darling K A, Tschopp M A, Roberts A J *et al.* *Scripta*

Effects of Cryogenic Treatment on Microstructure and Properties of W-10wt%Ti Alloy

Dai Weili, Liang Shuhua, Wang Yupei

(Shaanxi Key Laboratory for Electrical Materials and Infiltration Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: W-10wt%Ti alloys prepared by solid state sintering were treated at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. The properties and microstructures of W-10wt%Ti alloys were analyzed comparatively by microhardness measurement, X-ray diffraction, SEM and TEM. The results show that after cryogenic treatment, W-10wt%Ti alloys are still composed of W-rich and Ti-rich solid solution. The content of Ti-rich phase increases and then decreases with prolonging the cryogenic time, but there is no obvious change for the Ti-rich phase in the sample with 24 h cryogenic treatment compared with the untreated sample. The alloy grain size also increases and then decreases, and it is reduced by 24.6% after 24 h cryogenic treatment, reaching the minimum; meanwhile, the grain sizes are uniformly distributed. Cryogenic treatment can significantly improve the microhardness and relative density of WTi10 alloy, and the hardness after 24 h cryogenic treatment is about 2.5 times higher than that of originality; the preferred orientation of the alloy cryogenic treated for 24 h is changed from (110) to (110) and (200).

Key words: W-10wt%Ti alloy; cryogenic treatment; grain preferred orientation; microhardness; relative density

Corresponding author: Liang Shuhua, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312181, E-mail: Liangsh@xaut.edu.cn